

Derwent WPI

(c) 2006 Thomson Derwent. All rights reserved.

004118885

WPI Acc No: 1984-264426/198443

XRAM Acc No: C84-111882

**Synergistic optical brightener compsns. - comprising
1,3-diphenyl-2-pyrazoline deriv. and other brightener**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: MARTINI T; PROBST H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3313332 | A | 19841018 | DE 3313332 | A | 19830413 | 198443 B |
| DE 3313332 | C | 19911205 | | | | 199149 |

Priority Applications (No Type Date): DE 3313332 A 19830413

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|--------|----------|--------------|
| DE 3313332 | A | 15 | | |

Abstract (Basic): DE 3313332 A

Optical brightener mixts. comprising 1-99 wt.% of a pyrazoline deriv. of formula (I) and 1-99 wt.% of 1,4-bis(2-benzoxazolyl)-naphthalene (II), 3-phenyl-7-(2-naphtho(a)triazolyl) coumarin (III), 4,4'-bis(2-methoxystyryl) biphenyl (IV), 4,4'-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl) stilbene (V), 1,4-bis(4-cyanostyryl) benzene (VI), 1-(2-cyanostyryl)-4-(3-cyanostyryl) benzene (VII) or 1,4-bis(2-cyanostyryl) benzene (VIII), or 1-99 wt.% of a mixt. of (i) 15-28 wt.% (VI), 15-28 wt.% (VIII) and 44-70 wt.% 1-(4-cyanostyryl)-4-(2-cyanostyryl) benzene (IX), (ii) 15-28 wt.% (VI), 15-28 wt.% 1,4-bis(3-cyanostyryl) benzene (X) and 44-70 wt.% (IX), or (iii) 15-28 wt.% (VIII), 15-28 wt.% (X) and 44-70 wt.% (VII). R=(a) 1-6C alkyl opt. substd. by OH, 1-4C alkoxy, 1-6C alkylthio, NH₂, 1-6C alkylamino or 1-6C dialkylamino, or (b) NH₂, 1-6C alkylamino or 1-6C dialkylamino; Y=1-6C alkyl, Cl, Br or H; m=1-3.

USE/ADVANTAGE - The compsns. are suitable for use in PVC. Combinations of (I) and the other optical brighteners have a synergistic effect.

0/0

Title Terms: SYNERGISTIC; OPTICAL; BRIGHTEN; COMPOSITION; COMPRISE; DI; PHENYL; PYRAZOLINE; DERIVATIVE; BRIGHTEN

Derwent Class: A14; A60; E23; E24

International Patent Class (Additional): C08K-005/16; C08L-027/06; D06L-003/12

File Segment: CPI



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 33 13 332 C 2

⑳ Aktenzeichen: P 33 13 332.8-43
㉑ Anmeldetag: 13. 4. 83
㉒ Offenlegungstag: 18. 10. 84
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 5. 12. 91

㉔ Int. Cl.⁵:
C 08 K 5/3445
C 08 K 5/35
C 08 K 5/3475
C 08 K 5/16
C 08 K 5/06
C 08 L 27/06
D 06 L 3/12

DE 33 13 332 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉖ Erfinder:
Martini, Thomas, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Probst,
Heinz, 6231 Sulzbach, DE

㉗ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

| | |
|-------|--------------|
| DE-PS | 20 11 552 |
| DE-PS | 12 37 124 |
| DE | 28 27 749 A1 |
| DE-OS | 23 52 245 |
| FR | 14 15 977 |
| EP | 00 23 028 B1 |

㉘ Mischungen von optischen Aufhellern und ihre Verwendung zum Aufhellen von Polyvinylchlorid

DE 33 13 332 C 2

Beschreibung

Aus den deutschen Patentschriften 12 37 124 und 20 11 552 ist bereits die Verwendung von 1,3-Diphenylpyrazolderivaten zum Aufhellen von Fasern aus Polyamid und Polyacrylnitril bekannt. Es wurde nun gefunden, daß sich die optischen Aufheller dieses Typs in Mischung mit anderen optischen Aufhellern zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse eignen, wobei deutliche Synergismen zu beobachten sind.

Gegenstand der Erfindung sind die in Anspruch 1 angegebenen Mischungen von optischen Aufhellern und ihre Verwendung gemäß Anspruch 2.

Von den Verbindungen der Formel 1 sind diejenigen bevorzugt, bei denen R Hydroxyethyl oder Amino bedeutet.

Vorzugsweise enthalten die Mischungen 1 bis 30 Gew.-% eines Aufhellers der Formel 1 und entsprechend 99 bis 70 Gew.-% eines Aufhellers der Formeln 2 bis 8. Im einzelnen richtet sich das Mischungsverhältnis nach der gewünschten Nuance. So erhält man mit zunehmendem Anteil eines Aufhellers der Formel 1 eine mehr rote Nuance, während mit zunehmendem Anteil der anderen Aufheller die Nuance mehr in den blautichigen Bereich verschoben wird.

Die erfindungsgemäßen Mischungen eignen sich sehr gut zum optischen Aufhellen von Polyvinylchlorid.

Sie können zusammen mit weiteren Kunststoffadditiven eingesetzt werden, wie z. B. Pigmenten in Form von Kreide, Titandioxid, Zinksulfid u. a., Lichtschutzmitteln, Gleitmitteln, Haftmitteln, Antioxidantien oder Weichmachern. Die Menge der eingesetzten Hilfsmittel ist für die Aufheller unkritisch und richtet sich nach den Anforderungen der Kunststoffverarbeitung. So hat es sich beispielsweise gezeigt, daß mit den erfindungsgemäßen Mischungen hervorragende Lichteigenschaften erzielt werden ohne wesentliche Beeinflussung der Aufhellungseffekte, wenn in Gegenwart von Lichtschutzmitteln des Typs der sterisch gehinderten Amine gearbeitet wird. Hier können die Lichteichtheitswerte bei PVC bis zu zwei Noten verbessert werden. Die Aufhellungseffekte der erfindungsgemäßen Mischungen können noch gesteigert werden, wenn in Gegenwart geringer Mengen von Nuancierfarbstoffen gearbeitet wird.

Vorteilhafterweise arbeitet man die erfindungsgemäße Aufhellermischung in die eines der zugesetzten Hilfsmittel ein, z. B. in Kreide, um die Dosierung zu erleichtern. Auch die Herstellung von Masterbatches, d. h. Aufhellerkonzentraten in PVC mit einem Gehalt bis zu 2% an Aufheller, ist möglich.

Die Mengen an der beschriebenen Aufhellermischung in PVC richten sich nach dem gewünschten Weißgrad und dem Kunststofftyp. Transparentes PVC kann schon mit 1–20 ppm der Mischung deutlich aufgehellt werden, während bei pigmentierten Kunststoffen bis zu 500 ppm eingearbeitet werden können. Hier muß jedoch dem Sättigungsgrad des einzelnen Aufhellers Rechnung getragen werden. Die Aufheller der Formel 1 selbst haben ein ausgezeichnetes Aufbauvermögen, wobei selbst noch Mengen von 500 ppm und mehr keinerlei Sättigungseffekt aufweisen. Die Sättigungsgrenze wird hier durch die Mischungskomponenten der Formeln 2–8 vorgegeben.

Beispiel 1

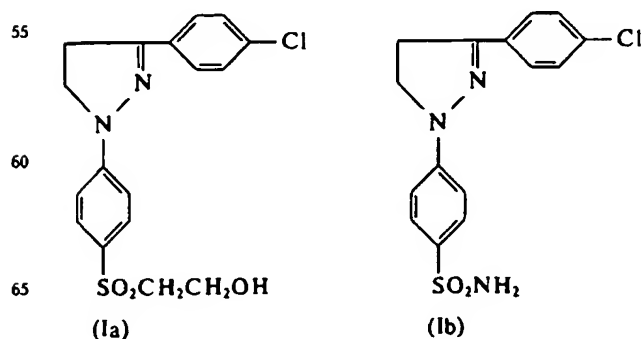
72,5 Teile Polyvinylchlorid-Pulver
23,8 Teile Di-2-ethylhexyl-phthalat
f) 2,0 Teile Titandioxid
1,5 Teile Barium-Cadmium-Stabilisator
0,2 Teile Gleitmittel auf Montanwachsbasis und insgesamt
0,001 Teile Aufheller wie in den nachfolgenden Tabellen aufgeführt, wurden mit einem Rollbock homogenisiert.

Das Gemisch wurde dann auf einem Walzenstuhl zwischen polierten, geheizten Stahlwalzen durch Friktion plastifiziert.

Zeit: 10 Minuten, Temperatur: 160°C.

Anschließend walzte man zu einer etwa 0,5 mm dicken Folie aus, die man abzieht und deren Weißgrad man an mehreren Stellen mißt und mittelt. Die so ermittelten Weißgrade (nach Ciba-Geigy) sowie die entsprechenden Nuancen sind für verschiedene Mischungsverhältnisse in den folgenden Tabellen zusammengefaßt.

Als Verbindungen unter der Formel 1 wurden die Aufheller mit der folgenden Konstitution eingesetzt:

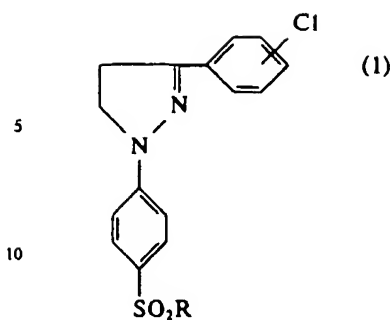


| Aufheller | Gew.-Teile | Aufheller | Gew.-Teile | Weißgrad c.g. | Nuance | |
|-----------|------------|-----------|------------|---------------|--------|----|
| 1a | 10 | — | — | 148 | —0,2 B | |
| 1a | 9 | 2 | 1 | 152 | 0,2 B | 5 |
| 1a | 7 | 2 | 3 | 156 | 0,4 B | |
| 1a | 5 | 2 | 5 | 159 | 0,7 G | |
| 1a | 3 | 2 | 7 | 161 | 0,8 G | |
| 1a | 1 | 2 | 9 | 162 | 0,2 G | |
| — | — | 2 | 10 | 162 | 1,1 G | 10 |
| 1a | 10 | — | — | 148 | —0,2 B | |
| 1a | 9 | 3 | 1 | 153 | 0,0 B | |
| 1a | 7 | 3 | 3 | 155 | 0,3 B | |
| 1a | 5 | 3 | 5 | 160 | 0,7 G | 15 |
| 1a | 3 | 3 | 7 | 162 | 0,7 G | |
| 1a | 1 | 3 | 9 | 163 | 1,0 G | |
| — | — | 3 | 10 | 162 | 1,2 G | |
| 1a | 10 | — | — | 149 | —0,2 B | |
| 1a | 9 | 4 | 1 | 157 | 0,0 B | 20 |
| 1a | 7 | 4 | 3 | 163 | 0,1 B | |
| 1a | 5 | 4 | 5 | 169 | 0,2 B | |
| 1a | 3 | 4 | 7 | 173 | 0,4 B | |
| 1a | 1 | 4 | 9 | 178 | 0,4 B | |
| — | — | 4 | 10 | 178 | 0,5 G | 25 |
| 1a | 10 | — | — | 148 | —0,2 B | |
| 1a | 9 | 5 | 1 | 155 | 0,1 B | |
| 1a | 7 | 5 | 3 | 163 | 0,3 B | |
| 1a | 5 | 5 | 5 | 170 | 0,4 B | 30 |
| 1a | 3 | 5 | 7 | 176 | 0,7 G | |
| 1a | 1 | 5 | 9 | 180 | 0,9 G | |
| — | — | 5 | 10 | 178 | 1,0 G | |
| 1a | 10 | — | — | 150 | —0,2 B | |
| 1a | 9 | 7 | 1 | 159 | —0,1 B | 35 |
| 1a | 7 | 7 | 3 | 167 | —0,1 B | |
| 1a | 5 | 7 | 5 | 175 | 0,1 B | |
| 1a | 3 | 7 | 7 | 180 | 0,2 B | |
| 1a | 1 | 7 | 9 | 183 | 0,4 B | |
| — | — | 7 | 10 | 185 | 0,4 B | 40 |
| 1a | 10 | — | — | 152 | —0,2 B | |
| 1a | 9 | 6 | 1 | 160 | —0,0 B | |
| 1a | 7 | 6 | 3 | 169 | +0,3 G | |
| 1a | 5 | 6 | 5 | 172 | 0,5 G | 45 |
| 1a | 3 | 6 | 7 | 178 | 0,7 G | |
| 1a | 1 | 6 | 9 | 181 | 0,9 G | |
| — | — | 6 | 10 | 182 | 0,9 G | |
| 1b | 10 | — | — | 154 | 0,1 B | |
| 1b | 9 | 3 | 1 | 159 | 0,5 G | 50 |
| 1b | 7 | 3 | 3 | 162 | 0,6 G | |
| 1b | 5 | 3 | 5 | 166 | 0,8 G | |
| 1b | 3 | 3 | 7 | 168 | 1,0 G | |
| 1b | 1 | 3 | 9 | 170 | 1,0 G | |
| — | — | 3 | 10 | 168 | 1,2 G | 55 |

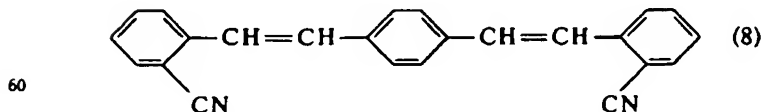
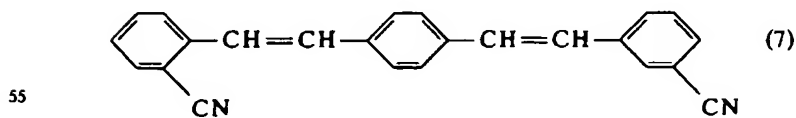
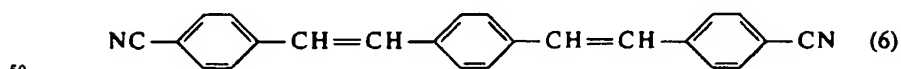
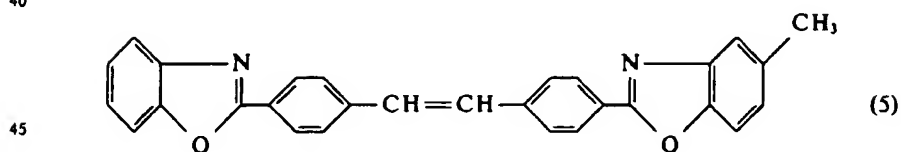
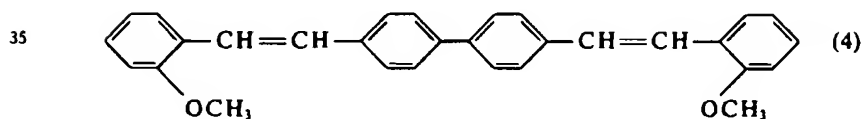
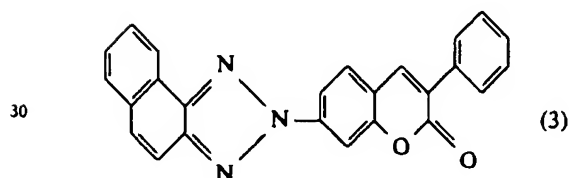
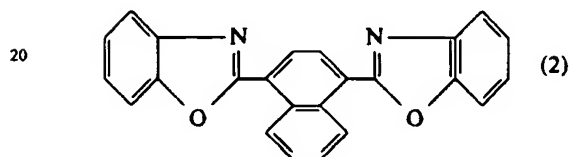
Patentansprüche

1. Mischungen von optischen Aufhellern bestehend aus 1 bis 99 Gew.-% einer Verbindung der Formel I 60

65



15 worin R C₁–C₆-Hydroxyalkyl, Amino, C₁–C₆-Alkylamino oder C₁–C₆-Dialkylamino bedeutet, und 99 bis 1 Gew.-% einer Verbindung der folgenden Formeln 2 bis 8



65 2. Verwendung der Mischungen nach Anspruch 1 zum Aufhellen von Polyvinylchlorid in der Masse.